

Pressure sensitive adhesive, particularly for apolar surfaces

Veröffentlichungsnr. (Sek.) ☐ US2003073767
Veröffentlichungsdatum : 2003-04-17
Erfinder : HUSEMANN MARC (DE); ZOLLNER STEPHAN (DE)
Anmelder :
Veröffentlichungsnummer : ☐ DE10129612
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US20020123625 20020416
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011029612 20010620
Klassifikationssymbol (IPC) : C08L91/00
Klassifikationssymbol (EC) : C08F293/00B, C09J153/00
Korrespondierende Patentschriften ☐ EP1270700, JP2003041223, ☐ US6723786

Bibliographische Daten

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks comprising alternating polymer blocks P(A) and P(B), wherein P(A) has a softening temperature of from -80 C. to 0 C., and is comprised of at least one acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{RI})(\text{COORII})$ (I) and at least one acrylated monomer of the general formula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{RIII})(\text{COORIV})$ (II), and P(B) represents a homopolymer or copolymer block having a softening temperature of from 20 C. to 175 C., and the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with each other

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 29 612 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 J 153/00
C 09 J 133/10

②① Aktenzeichen: 101 29 612.6
②② Anmeldetag: 20. 6. 2001
④③ Offenlegungstag: 9. 1. 2003

DE 101 29 612 A 1

⑦① Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	100 08 842 C1
EP	08 22 967 B1
EP	06 51 013 B1
EP	09 21 170 A1
WO	95 02 003 A1

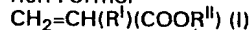
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Haftklebemasse insbesondere für unpolare Oberflächen

⑤⑦ Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymeren mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

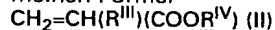
P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis 0°C aufweist,

- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$ oder CH_3 und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Monomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei $\text{R}^{\text{III}} = \text{H}$ oder CH_3 und R^{IV} ein oligomeres oder polymeres Glykol mit mindestens zwei Glykoleinheiten darstellt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20°C bis 175°C aufweist,

- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den ...

DE 101 29 612 A 1

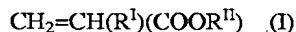
- [0001] Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymeren mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) oder die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) enthalten, die Verwendung solcher Haftklebmassen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.
- [0002] In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung. Allgemein fördern Umweltauflagen und steigende Kosten diesen Entwicklungsprozeß. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend Acrylat-Polymere aus der Schmelze als Polymerschicht auf Trägermaterialien aufgetragen. Weiterhin werden für spezielle Anwendungen Haftklebmassen mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Dies kann nur durch Hotmeltverfahren gewährleistet werden, da konventionelle Beschichtungen aus der Lösung immer noch geringe Anteile an Restlösemittel enthalten.
- [0003] Durch die Umstellung auf Hotmelt-Verfahren werden einige der bisher angewandten Vernetzungsmechanismen überflüssig. So können z. B. thermische Vernetzungsverfahren mit Metallchelaten oder multifunktionellen Isocyanaten, die sehr populär bei den Lösungsmittelsystemen sind, nicht mehr angewendet werden. Daher forciert man zur Zeit die Vernetzung von Polyacrylathaftklebmassen durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht (UV) oder mit Elektronenstrahlen (ES), letztere ist die sogenannte Elektronenstrahlhärtung (ESH).
- [0004] Weiterhin steigt der Bedarf für repositionierbare Haftklebmassen. Diese Haftklebmassen ziehen auf verschiedenen Substraten nicht auf, d. h. auch nach Verklebungen über mehreren Tagen oder Wochen verändert sich die Klebkraft nicht und die Haftklebmassen lassen sich rückstandsfrei vom Substrat entfernen.
- [0005] Um nun die Klebkraft auf polaren Substraten, wie beispielsweise Stahl, herabzusetzen und die Repositionierbarkeit zu gewährleisten, werden sehr häufig unpolare Harze hinzugegeben. Ein unerwünschter Nebeneffekt dieser Methode ist häufig die Migration der Harze innerhalb der Haftklebmasse.
- [0006] Neuere Methoden verwenden Mikropartikel in den Haftklebmassen. Hier werden in der Hitze ausdehnbare Mikropartikel [US 5,441,810 A] eingesetzt, die sich nach Temperatureinwirkung ausdehnen und eine leichtere Entfernung vom Substrat erlauben. Nachteilig ist die vor dem Entfernen der Haftklebmasse benötigte Temperaturerhöhung. Weitere Beispiele für die Verwendung von mikrosphärischen Partikeln sind in der US 5,746,625 A gegeben. Auch hier werden repositionierbare Haftklebmassen bzw. -bänder unter Zugabe dieser Zusätze hergestellt.
- [0007] In den Schriften US 4,166,152 A, US 4,495,318 A und US 4,598,112 A werden ebenfalls klebrige Partikel beschrieben, die als Klebmasse "wiederverwendet" werden können.
- [0008] Alle Klebmassen mit mikrosphärischen Partikeln besitzen den Nachteil, daß diese als Schmelzhaftkleber nicht einsetzbar sind, da im Hotmelt-Verarbeitungsprozess durch die Extrusion hohe Scherkräfte auf die Klebmasse und die Partikel einwirken, so daß die Partikel während der Verarbeitung zerstört werden.
- [0009] In der EP 0 707 604 A1 werden Polyethylen/butylen-Makromonomere zur Copolymerisation mit Acrylaten eingesetzt. Hierdurch bilden sich Phasen mit einer geringen Glasübergangstemperatur, die wiederum die Klebmassen auf unpolaren Oberflächen aufließen lassen und somit hohe Klebkraft auf PE und PP gewährleisten. Weiterhin sollten diese Klebmassen durch die geringe Polarität ein zumindest auf polaren Substraten geringes Aufziehverhalten besitzen. Nachteilig ist der schlechte Umsatz des beschriebenen Polymerisationsverfahrens. Zudem müssen diese Haftklebmassen vernetzt werden, da sonst die Kohäsion der Haftklebmassen zu gering wird. Weiterhin lassen sich diese Polyacrylate nur sehr schwer als Hotmelt verarbeiten, da die hohen Restmonomeranteile den Aufkonzentrationsprozeß negativ beeinflussen und Migrationen im Haftklebeband die langfristigen klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflussen können.
- [0010] In den Schriften US 5,614,586 A und US 5,674,275 A werden klebrige Hydrogele beschrieben, die aus ethoxylierten Comonomeren hergestellt werden können. Die hergestellten Materialien sind repositionierbar, aber keine Haftkleber.
- [0011] Dagegen werden in US 5,314,962 A A-B-A-Blockcopolymeren als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die als kohäsionsbildendes Kriterium die A-Domänenbildung besitzen. Durch die Auswahl der verwendeten Comonomere lassen sich aber keine gezielten repositionierbaren Haftklebmassen herstellen.
- [0012] In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymeren beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Auch hier sind – bedingt durch die Auswahl der Comonomere und zugesetzten Harze – keine Haftklebmassen mit einer guten Repositionierbarkeit zugänglich.
- [0013] In der EP 0 408 429 A1 und EP 0 408 420 A1 sind A-B-A-Blockcopolymeren beschrieben, die aber über lebende anionische Polymerisation synthetisiert wurden. Diese Polymere sind aber auf Grund des fehlenden Acrylsäureanteils nicht geeignet als Haftklebmassen, da die innere Kohäsion des Mittelblocks zu gering ist. Weiterhin sind durch die anionische Polymerisation keine Comonomere einsetzbar, die leicht deprotoniert werden könnten, wie z. B. Hydroxy-funktionalisierte oder Ethoxy-funktionalisierte Acrylate bzw. Methacrylate.
- [0014] In der US 6,069,205 A werden Di- und Triblock-Copolymere über eine Atom-Transfer-Polymerisation hergestellt und für Klebmassen genutzt. Auch diese Methode ist zur Herstellung von Haftklebmassen nicht geeignet, da Schwermetallverbindungen in relativ hohen katalytischen Mengen eingesetzt werden, die aufwendig über Extraktionsprozesse entfernt werden müßten.
- [0015] In der EP 1 008 640 A1 werden Styrol-Blockcopolymeren beschrieben, die einen Acrylatmittelblock aufweisen, der sich aber aus den gängigen C₂- bis C₁₄-Alkylacrylaten zusammensetzt. Durch die Beschränkung der Comonomere lassen sich auch nicht mit dieser Methode repositionierbare Haftklebmassen herstellen. Zudem werden auch zur Herstellung dieser Polymere Metallsalze eingesetzt (in Analogie zur US 6,069,205 A), die für Haftklebebandanwendungen aufwendig entfernt werden müssen.
- [0016] Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte Haftklebmassen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in vermindelter Weise aufzeigen, die also auch im unvernetzten Zustand beschichtet werden

den können, eine konstante Klebkraft auf verschiedenen Untergründen besitzen, als Schmelzhaftkleber verarbeitet werden können und eine gute Kohäsion aufweisen.

[0017] Überraschend wird die Aufgabe gelöst durch die erfindungsgemäßen Haftklebemassen, wie sie im Hauptanspruch dargestellt sind. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebemassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

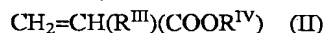
[0018] Entsprechend betrifft die Erfindung eine Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer
- Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis 0°C aufweist,
- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$ oder CH_3 und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acyliertes Monomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei $\text{R}^{\text{III}} = \text{H}$ oder CH_3 und R^{IV} ein oligomeres oder polymeres Glykol mit mindestens zwei Glykoleinheiten darstellt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20°C bis 175°C aufweist,

die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

[0019] Die Blockcopolymere der erfindungsgemäßen Haftklebemasse enthalten also mindestens die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) und/oder die hierzu inverse Struktureinheit, also mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) mit der vorstehend beschriebenen Maßgabe für die Polymerblöcke P(A) und P(B).

[0020] Die Blockcopolymere für die erfindungsgemäße Haftklebemasse lassen sich in unterschiedlichsten Strukturen herstellen und vorteilhaft einsetzen. So sei explizit verwiesen auf gerade oder verzweigte Ketten aus den Polymerblöcken P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend einer allgemeinen Struktur $[\text{P(A)-P(B)}]_n$, auf Sternpolymere aus P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend der allgemeinen Strukturen $[\text{P(A)-P(B)}]_n \text{X}$ oder $[\text{P(B)-P(A)}]_n \text{X}$ oder $[\text{P(A)-P(B)}]_n \text{X} [\text{P(A)-P(B)}]_p$, oder der allgemeinen Strukturen $[\text{P(A)-P(B)}]_n \text{XL}_p$ oder $[\text{P(B)-P(A)}]_n \text{XL}_p$, wobei L hier unterschiedliche Reste darstellen können. Die Aufzählung dieser Strukturen soll nur beispielhaft sein und keine Beschränkung darstellen. Dabei seien auch alle "unsymmetrischen" Strukturen eingeschlossen, bei denen alle der auftretenden Polymerblöcke P(A) und P(B) für sich die obengenannten Definitionen erfüllen, die Indizes n, m p und q aber lediglich das multiple Auftreten der einzelnen Einheiten, nicht aber deren chemische oder strukturelle Identität bedingen. L können bevorzugt Reste sein, welche beispielsweise Poly(meth)acrylate darstellen, welche aber in sich keine Blockstruktur aufweisen. Hierzu zählen insbesondere auch Homopolymere aus den Komponenten A oder B.

[0021] In einer Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen Haftklebemasse wird für die Komponente A als weiteres Monomer A3 zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt.

[0022] Insbesondere ist es von Vorteil, wenn sich die Komponente A zur Synthese der Polymerblöcke P(A) wie folgt zusammensetzt:

- 25 bis 97 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend Monomer A1,
- 3 bis 50 Gew.-% oligomeres oder polymeres Glykol entsprechend Monomer A2,
- 0 bis 25 gew.-% Vinylverbindungen entsprechend Monomer A3.

[0023] In sehr günstiger Vorgehensweise werden als Monomere für die Komponente A solche Acrylmonomere und/oder Vinylmonomere gewählt, welche die Glasübergangstemperatur des Blocks P(A) - auch in Kombination mit weiteren Monomeren für die Komponente A - auf unterhalb 0°C heruntersetzen.

[0024] Als Monomere A1 werden in bevorzugter Weise eine oder mehrere Verbindungen eingesetzt, welche sich durch die allgemeine Formel (I) beschreiben lassen, wobei $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$ oder CH_3 und der Rest R^{II} gewählt wird aus der Gruppe der aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylreste mit 4 bis 14, bevorzugt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen.

[0025] Bevorzugte Beispiele für Monomere A1 sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylate, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat. Weiterhin gehören die zu den oben angeführten Acrylaten entsprechenden Methacrylate zu den bevorzugten Beispielen für die Monomere A1. Verbindungen, welche sich hervorragend als Monomere A1 einsetzen lassen, sind zudem Isobutylacrylat,

Isooctylacrylat und Isobornylacrylat.

[0026] Als Monomere A2 werden sehr bevorzugt acrylierte bzw. methacrylierte Polyethylen- bzw. Polypropylenglycole bzw. deren Derivate eingesetzt. Diese Monomere enthalten zumindest zwei Glykoleinheiten. Bevorzugt werden Polyethylen glykolacrylat, Polyethylen glykolmethacrylat, Polypropylenglykolacrylat und/oder Polypropylenglykolmethacrylat eingesetzt. Als sehr bevorzugte, kommerziell erhältliche Beispiele seien hier die Produkte mit den folgenden Handelsnamen erwähnt: Bisomer PPA 6TM, Bisomer PPA 5TM, Bisomer PEA 6TM (alle BPchemicals AG), Spezifizierungen siehe folgende Tabelle.

Handelsname	Spezifizierung
Bisomer PPA 6	Polypropylenglykol (6 Mol) acrylat
Bisomer PPA 5	Polypropylenglykol (5 Mol) acrylat
Bisomer PEA 6	Polyethylen glycol (6 Mol) acrylat

[0027] Als Monomere A3 zur Synthese der Blöcke P(A) werden bevorzugt ebenfalls solche Monomere eingesetzt, die die Glasübergangstemperatur des Blocks P(A) – auch in Kombination mit den Monomeren A2 und/oder A3 – auf unterhalb 0°C herabsetzen. Als Vinylverbindung im obigen Sinne werden hier alle Monomere bezeichnet, welche eine zur Polymerisation befähigte vinyloge Doppelbindung aufweisen, insbesondere solche, bei denen diese Doppelbindung durch funktionelle Gruppen für die Polymerisation aktiviert wird. In diesem Sinne lassen sich auch (Meth-)Acrylate in die Gruppe der Vinylmonomere einordnen.

[0028] In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird zumindest eines der Monomere der Komponente A, insbesondere zumindest eines der Monomere A3, derart gewählt, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymer genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

[0029] Dies können in besonders günstiger Weise (Meth-)Acrylderivate mit ungesättigten Alkylresten im Rest R^{VI} der allgemeinen Formel



sein, wobei R^V = H oder CH₃ ist. Bevorzugt für R^{VI} sind dabei Alkylreste mit 3 bis 14 Kohlenstoffatome, welche mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

[0030] In einer vorteilhaften Variante der erfindungsgemäßen Haftklebmasse lassen sich auch Acrylmonomere entsprechend der allgemeinen Formel (III) einsetzen, bei denen die Gruppe -OR^{VI} eine andere funktionelle Gruppe zur Vernetzung der Haftklebmasse darstellt oder eine oder mehrere weitere und/oder andere funktionelle Gruppen zur Vernetzung der Haftklebmasse beinhaltet.

[0031] Weiterhin lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere A3 auch Vinylverbindungen mit weiteren, während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

[0032] Bevorzugte Beispiele für Monomere A3 sind weiterhin Vinylacetat, Acrylamide, mit zumindest einer Doppelbindung funktionalisierte Fotoinitiatoren, Tetrahydrofuralacrylat, hydroxyfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, carboxy- oder sulfonfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, amin- oder amidfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, weiterhin Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α-Stellung, insbesondere Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

[0033] Eingesetzt werden im Sinne der Monomere A3 können weiterhin vorteilhaft Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat.

[0034] In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haftklebmasse sind solche zur Vernetzung befähigten funktionellen Gruppen eingeführt, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt sind. Sehr bevorzugt sind hier Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

[0035] Als Monomere für die Komponente B werden bevorzugt solche Verbindungen gewählt, daß die Polymerblock P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Polymerblöcken P(A) auszubilden.

[0036] Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente B sind Methylmethacrylat und Styrol.

[0037] Es hat sich für die Erfindung als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Blockcopolymer ein mittleres Molekulargewicht M_N (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

[0038] Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt bevorzugt zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% der gesamten Blockcopolymer.

[0039] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebmasse, bei welchem das Blockcopolymer über eine Trithiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt wird.

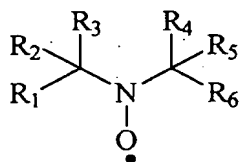
[0040] Zur Herstellung der für die erfindungsgemäßen Haftklebmassen eingesetzten Blockcopolymer können prin-

zipiell aber auch alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z. B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), oder die Nitroxid/TEMPO kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess (rapid addition-fragmentation chain transfer).

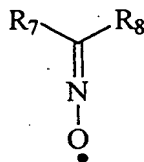
[0041] Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 72 h.

[0042] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösemittel, wie Toluol oder Xylol, oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend.

[0043] Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester-COOR₉, Alkoxide -OR₁₀ und/oder Phosphonate -PO(OR₁₁)₂, wobei R₉, R₁₀ oder R₁₁ für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0044] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0045] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4, 5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxyl, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxyl
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2, 2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

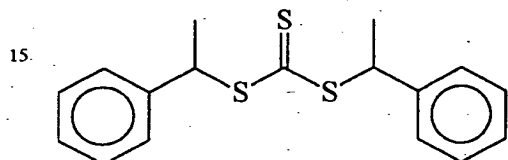
[0046] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Blockcopolymere auch über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0047] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur P(B)-M repräsentiert, wobei M ein Metall der Gruppe I des Periodensystems ist, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium. Das Molekulargewicht des Polymers wird durch das Verhältnis von Initiator zu Monomer vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden dann die Monomere für Block P(A) hinzugegeben, um dann anschließend wiederum durch Zugabe des (der) Monomer(e) für Block P(B) den Polymerblock P(B)-P(A)-P(B) herzustellen. Alternativ kann P(B)-P(A)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere P(B)-P(A)_nX sowie Blockcopolymere P(A)-P(B)-P(A) zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium,

2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, ohne sich durch diese Aufzählung unnötig beschränken zu wollen.

[0048] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie z. B. 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind beispielsweise Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen.

[0049] Als sehr bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245], wobei in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke B polymerisiert werden und in einem zweiten Schritt der Mittelblock A polymerisiert wird. Nach der Polymerisation der Endblöcke kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante wird das Trithiocarbonat (V) zur Polymerisation eingesetzt:



20 (V)

[0050] Im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebmassen wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck entfernt. Hierbei werden beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt, die bevorzugt das Lösemittel abdestillieren. Doppelschneckenextruder können vorteilhaft gleich- oder gegenläufig betrieben werden.

[0051] Zur vorteilhaften Weiterentwicklung werden der erfindungsgemäßen Haftklebmasse bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze zugesetzt. Als Harze werden beispielsweise Terpenharze, Terpenphenolharze, C₅- und/oder C₉-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und/oder Kolophonumharze allein oder auch in Kombination miteinander eingesetzt. Prinzipiell lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(A) verträglichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

[0052] Weiterhin können in bevorzugter Vorgehensweise Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien) zugesetzt werden.

[0053] Als mit der Haftklebmasse verträgliche Vernetzer zur chemischen Vernetzung eignen sich bevorzugt Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Weiterhin lassen sich unter anderem auch multifunktionelle Acrylate vorteilhaft als Vernetzer für eine durch actinische Bestrahlung hervorgerufenen oder geförderte Vernetzung verwenden.

[0054] Als die Vernetzung initiiierende und/oder fördernde Substanzen im Falle einer UV-Vernetzung der Haftklebmasse werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxy-propionphenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl-sulfonylchlorid, sowie photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)-oxim.

[0055] Eine Weiterentwicklung, die das erfinderische Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebanden macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die (gegebenenfalls abgemischte) Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, wobei sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird. Als Trägermaterial haben sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien bewährt, wie beispielsweise Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE).

[0056] Im Anschluß an die Herstellung und die Weiterverarbeitung erfolgt vorteilhaft eine Vernetzung der Haftklebmasse. Die Vernetzung erfolgt bevorzugt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 240 W/cm, durch thermische Energie in einem Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 140°C oder durch ionisierende Strahlung, wie beispielsweise Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei langsamer Fahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

[0057] Dementsprechend betrifft die Erfindung schließlich die Verwendung einer wie zuvor beschriebenen Haftklebmasse für ein mit der Haftklebmasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Acrylathaftklebmasse – bevorzugt aus der Schmelze – als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist.

Beispiele

[0058] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden; ohne sich hierdurch unnötig be-

schränken zu wollen.

[0059] Eingesetzte kommerziell erhältliche Chemikalien

Substanz	Vertrieb	Chemische Zusammensetzung
Vazo 67	DuPont	2,2'-Azo-bis(2-ethylpropionsäurenitril)
Regalite R91	Hercules	?????
Bisomer PPA 6	BPchemicals	Polypropylenglykol (6 Mol) acrylat
Bisomer PEA 6	BPchemicals	Polyethylenglykol (6 Mol) acrylat

Testmethoden

Scherfestigkeit (Test TA)

[0060] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

[0061] Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

[0062] Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

180° Klebkrafttest (Test TB 1, TB2)

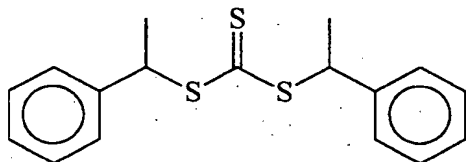
[0063] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebemasse wurde auf Stahl-Platten (TB1) oder PE-Platten (TB2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Aufziehverhalten (Test TC1, TC2)

[0064] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebemasse wurde auf Stahl-Platten (TC1) oder PE-Platten (TC2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde nach 72 h Verklebung mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Herstellung des Trithiocarbonats

[0065] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243–245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531–1536 hergestellt.



(V)

Durchführung der Polymerisationen

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI)

[0066] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 120°C hochgeheizt, 0,2 g Vazo67TM (Fa. DuPont) hinzugegeben und unter Rühren 48 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert. ($M_n = 22400$, $M_{w/n} = 1,51$).

[0067] In einem 750 ml Schlenkgefäß wurden 500 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 120°C hochgeheizt und unter Rühren 48 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert. ($M_n = 29100$, $M_{w/n} = 1,26$).

Beispiel 1

[0068] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI), 400 g 2-Ethylhexylacrylat, 76 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70°C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt, nach 5 h mit 0,12 g Vazo 67TM nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.

[0069] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 2

[0070] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI), 440 g 2-Ethylhexylacrylat, 36 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70°C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt, nach 5 h mit 0,12 g Vazo 67TM nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.

[0071] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 3

[0072] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI), 360 g 2-Ethylhexylacrylat, 116 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70°C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt, nach 5 h mit 0,12 g Vazo 67TM nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.

[0073] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 4

[0074] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 340 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 40 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt, nach 2 h mit 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 5

[0075] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 340 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 40 g Bisomer PEA 6TM (Fa. BPchemicals) und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt, nach 2 h mit 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 6

[0076] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Das Haftklebeband wurde nach der Beschichtung mit 10 kGy und 200 kV Beschleunigungsspannung mit einer ESH-Anlage der Fa. Crosslinking bestrahlt. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 7

[0077] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 300 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 80 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals) und 0,12 g Azobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt, nach 2 h mit 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer aus Lösung auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger aufgetragen und das Lappenmuster für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m². Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 8

[0078] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 1,8 g des Trithiocarbonates (V), 440 g 2-Ethylhexylacrylat, 36 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 250 g Aceton befüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 80°C hochgeheizt, 0,2 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) hinzugegeben und nach 4 h Reaktionszeit mit weiteren 0,2 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde unter Rühren nach 48 h abgebrochen und auf RT abgekühlt. Das Polymer wurde anschließend vom Lösemittel in einem Vakuumtrockenschrank befreit, in 200 g Toluol und 75 g aufgenommen und dann wiederum in einem konventionellen Reaktor die Polymerisation gestartet. Hierfür wurde wiederum das Gefäß dreimal entgast und mit Argon befüllt. Zur Initiierung wurde auf 115°C hochgeheizt und 0,1 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach weiteren 3 h und 6 h wurde wiederum mit jeweils 0,1 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen auf Raumtemperatur nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen. Das gebildete Blockcopolymer wurde aus Lösung auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger aufgetragen und das Lappenmuster für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m². Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Resultate

[0079] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele 1 bis 7 aufgelistet.

Tabelle 1

Beispiel	SSZ RT /TA [min]	KK /TB1 [N/cm]	KK /TB2 [N/cm]	KK /TC1 [N/cm]	KK /TC2 [N/cm]	Aufzieh- verhalten Stahl [%]	Aufzieh- verhalten PE [%]
1	+10000	3,0	0,8	3,1	0,9	+3,3	+12,5
2	+10000	3,8	0,9	4,2	1,1	+10,5	+22,2
3	+10000	2,7	0,6	2,7	0,7	0	+16,7
4	+10000	3,6	0,9	3,8	1,0	+5,6	+11,1
5	+10000	3,5	0,8	3,7	1,0	+5,7	+25
6	+10000	2,0	0,4	2,2	0,4	+10	0
7	+10000	3,2	0,6	3,3	0,6	+3,1	0
8	3480	2,5	0,5	2,9	0,6	+16	+20

SSZ: Scherstandzeiten in min

KK: Klebkraft in N/cm

B1: sofort auf Stahl

B2: sofort auf Polyethylen

C1: nach 72 h auf Stahl

C2: nach 72 h auf Polyethylen

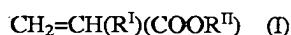
Aufziehverhalten: Prozentualer Anstieg nach 72 h, bezogen auf den Sofort-Wert

[0080] Die Beispiele 1 bis 3 stellen Polystyrolblockcopolymere dar, die aus der Schmelze beschichtet wurden und unterschiedliche Anteile Bisomer PPA 6TM als Comonomer enthalten. Alle Klebmassen zeigen durch die ethoxylierten Seitenketten sowohl auf Stahl als auch auf Polyethylen ein geringes Aufziehvermögen. Auch sind die Klebmassen durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung sehr scherst. Die Beispiele 4 bis 7 sind Polystyrolblockcopolymere mit einem höheren mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) und mit ebenfalls unterschiedlichen Anteilen Bisomer PPA 6TM bzw. PEA 6TM. Beispiel 6 wurde zusätzlich mit 10 kGy Es-vernetzt, mit dem Resultat, daß durch die zusätzliche Vernetzung das Klebkraft-Niveau weiter absinkt, das Aufziehverhalten aber nicht verschlechtert wird. Beispiel 7 belegt, daß auch aus Lösung aufgetragene Blockcopolymere durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein geringes Aufziehverhalten aufweisen. Beispiel 8 ist ein inverses Blockcopolymer des Typs P(A)-P(B)-P(A), welches ebenfalls ein geringes Aufziehverhalten aufweist.

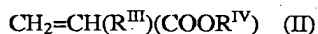
Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß

P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis 0°C aufweist, zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^I = H oder CH₃ und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Monomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^{III} = H oder CH₃ und R^{IV} ein oligomeres oder polymeres Glykol mit mindestens zwei Glykoleinheiten darstellt,

P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20°C bis 175°C aufweist,

die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer A3 für die Komponente A zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt wird.

3. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A sich wie folgt zusammensetzt:

25 bis 97 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend Monomer A1,

3 bis 50 Gew.-% oligomeres oder polymeres Glykol entsprechend Monomer A2,

0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen entsprechend Monomer A3.

4. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Sinne des Monomers A1 als Rest R^I ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen gewählt wird.

5. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Sinne des Monomers A2 Polyethylenglycolacrylate, Polyethylenglycolmethacrylate, Polypropylenglycolacrylate und/oder Polypropylenglycolmethacrylate gewählt werden.

6. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eines der Monomere der Komponente A derart gewählt wird, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymere genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

7. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eines der Monomere der Komponente A aus der Gruppe derjenige Acrylderivate gewählt wird, welche zumindest eine während einer radikalischen Polymerisation nicht reagierende Doppelbindung aufweist.

8. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B derart gewählt wird, daß die Polymerblöcke P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymerblöcken P(A) auszubilden.

9. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

10. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

11. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze, und/oder daß Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel, zugesetzt sind.

12. Verwendung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für ein mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Haftklebemasse – bevorzugt aus der Schmelze – als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Darstellung des Blockcopolymers durch eine Trithiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



US 20030073767A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Husemann et al.(10) **Pub. No.: US 2003/0073767 A1**
(43) **Pub. Date: Apr. 17, 2003**(54) **PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE,
PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES**(76) Inventors: **Marc Husemann, Hamburg (DE);
Stephan Zollner, Hamburg (DE)**Correspondence Address:
**WILLIAM GERSTENZANG
NORRIS, MCLAUGHLIN & MARCUS, P.A.
220 EAST 42ND STREET, 30TH FLOOR
NEW YORK, NY 10017 (US)**(21) Appl. No.: **10/123,625**(22) Filed: **Apr. 16, 2002**(30) **Foreign Application Priority Data**

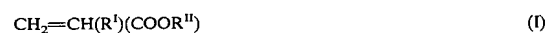
Jun. 20, 2001 (DE)..... 101 29 612.6

Publication Classification(51) Int. Cl.⁷ **C08L 91/00**(52) U.S. Cl. **524/313; 524/558**(57) **ABSTRACT**

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks comprising alternating polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) has a softening temperature of from -80°C. to 0°C. , and is comprised of

at least one acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



and

at least one acrylated monomer of the general formula



P(B) represents a homopolymer or copolymer block having a softening temperature of from 20°C. to 175°C. , and

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with each other.

THIS PAGE BLANK (USP 10)

PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE, PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES

[0001] The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers, said block copolymers comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A), composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) surrounding the middle polymer block P(B), or the unit P(B)-P(A)-P(B), composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) surrounding the middle polymer block P(A), to the use of such adhesives, and to a process for preparing them.

[0002] In industry, hotmelt processes operating with solventless coating technology are of growing importance in the preparation of pressure sensitive adhesives. In general, environmental regulations and increasing costs are forcing forward the development process of such adhesives. Besides SIS (styrene-isoprene-styrene copolymers) systems, acrylic polymers are increasingly being applied from the melt as a polymer film to backing materials. Moreover, for specialty applications, pressure sensitive adhesive tapes which feature very low outgassing are needed. This is something which can be ensured only by means of hotmelt processes, since conventional coatings applied from solution always still contain small fractions of residual solvent.

[0003] As a result of the changeover to hotmelt processes, some of the crosslinking mechanisms employed to date are becoming redundant. For example, thermal crosslinking processes using metal chelates or polyfunctional isocyanates, which are very popular with the solvent-based systems, can no longer be employed. As a result, the crosslinking of polyacrylate pressure sensitive adhesives by irradiation with ultraviolet light (UV) or with electron beams (EB), the latter being known as electron beam curing (EBC), is being strongly promoted at the present time.

[0004] Furthermore, there is an increasing demand for repositionable pressure sensitive adhesive tapes. These tapes show no peel increase on a variety of substrates; that is, even after being bonded for several days or weeks, there is no change in the bond strength and the tapes can be removed from the substrate without residue.

[0005] In order, then, to lower the bond strengths to polar substrates, such as steel, for example, and to ensure repositionability, it is very common to add apolar resins. An unwanted side effect of this method is often the migration of the resins within the pressure sensitive adhesive.

[0006] More recent methods use microparticles in the pressure sensitive adhesives. In this case, heat-expandable microparticles [U.S. Pat. No. 5,441,810 A] are used which following temperature exposure expand and permit easier removal from the substrate. The temperature increase required before the adhesive is removed is a disadvantage.

[0007] Further examples of the use of microspherical particles are given in U.S. Pat. No. 5,746,625 A. Here again, repositionable pressure sensitive adhesives and corresponding tapes with the addition of these additives are produced.

[0008] U.S. Pat. Nos. 4,166,152 A, 4,495,318 A, and 4,598,112 A likewise describe tacky particles which can be "reused" as adhesives.

[0009] A disadvantage common to all adhesives containing microspherical particles is that they cannot be used as

hotmelt pressure sensitive adhesives. Since in the hotmelt process high shear forces are exerted by the extrusion procedure on the adhesive and on the particles, with the consequence that the particles are destroyed in the course of processing.

[0010] EP 0 707 604 A1 uses polyethylene/butylene macromonomers for copolymerization with acrylates. As a result, phases are formed which have a low glass transition temperature, which in turn allow the adhesives to flow on apolar surfaces, and which therefore ensure high bond strengths to PE and PP.

[0011] Additionally, these adhesives, owing to their low polarity, are said to possess a low peel increase at least on polar substrates. A disadvantage is the poor conversion of the polymerization process described. Moreover, these pressure sensitive adhesives require crosslinking, since otherwise the cohesion of the pressure sensitive adhesive tapes becomes too low. Moreover, it is very difficult to process these polyacrylates as hotmelts, since the high residual monomer fractions impact negatively on the concentration process, and migration in the adhesive tape can adversely affect the long-term technological properties.

[0012] U.S. Pat. Nos. 5,614,586 A and 5,674,275 A describe tacky hydrogels which can be prepared from ethoxylated comonomers. The materials produced are repositionable, but are not pressure sensitive adhesives.

[0013] U.S. Pat. No. 5,314,962 A describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, which possess A domain formation as their cohesion-forming feature. As a result of the selection of the comonomers used, however, desired repositionable pressure sensitive adhesives cannot be produced.

[0014] EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here again, owing to the selection of the comonomers and added resins, pressure sensitive adhesives with good repositionability cannot be achieved.

[0015] EP 0 408 429 A1 and EP 0 408 420 A1 describe A-B-A block copolymers which, however, were synthesized by living anionic polymerization. Because of the absence of an acrylic acid fraction, however, these polymers are unsuited to use as pressure sensitive adhesives, since the internal cohesion of the middle block is too low. Additionally, because of the anionic polymerization, it is not possible to use readily deprotonated comonomers such as hydroxyl-functionalized or ethoxy-functionalized acrylates or methacrylates, for example.

[0016] In U.S. Pat. No. 6,069,205 A, diblock and triblock copolymers are prepared by an atom transfer polymerization and utilized for adhesives. This method is also unsuitable for preparing pressure sensitive adhesives, since it uses relatively high catalytic amounts of heavy metal compounds which would have to be removed, in a cumbersome operation, by extraction processes.

[0017] EP 1 008 640 A1 describes styrene block copolymers comprising an acrylate middle block composed, however, of the common C₂ to C₁₄ alkylacrylates. Because of the restriction of the comonomers this method can also not be used to produce repositionable pressure sensitive adhesives. Moreover, metal salts are used to prepare these polymers too

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(in analogy to U.S. Pat. No. 6,069,205 A), which would have to be removed, again a cumbersome operation, for pressure sensitive adhesive tape applications.

[0018] It is an object of the invention to provide improved pressure sensitive adhesives which do not have the disadvantages of the prior art, or only to a reduced extent, and which, therefore, can be coated even in the uncrosslinked state, possess consistent bond strength to a variety of substrates, can be processed as hotmelt adhesives, and exhibit good cohesion.

[0019] This object is achieved surprisingly by the pressure sensitive adhesives of the invention as specified in the main claim. The subclaims relate to improved embodiments of these pressure sensitive adhesives, to a process for preparing them, and to their use.

[0020] The invention accordingly provides a pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

[0021] P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80°C. to 0°C. ,

[0022] at least one (A1) of the monomers of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



[0023] in which $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ or CH_3 and R^{II} is an aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

[0024] at least one further (A2) of the monomers of component A is an acrylated monomer of the general formula



[0025] in which $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$ or CH_3 and R^{IV} is an oligomeric or polymeric glycol with at least two glycol units,

[0026] P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20°C. to 175°C. , and

[0027] the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

[0028] Accordingly, the block copolymers of the inventive pressure sensitive adhesive comprise at least the unit P(B)-P(A)-P(B) composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) enclosing the middle polymer block P(A), and/or the structural unit which is inverse to this, i.e., at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) enclosing the middle polymer block P(B), subject to the above-described proviso for the polymer blocks P(A) and P(B).

[0029] The block copolymers for the pressure sensitive adhesive of the invention can be prepared and used to advantage in a very wide variety of structures. Explicitly,

reference may be made to linear or branched chains of the polymer blocks P(A) and P(B), corresponding for example to a general structure $[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n$, to star polymers of P(A) and P(B), corresponding for example to the general structures $[[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{X}$ or $[[\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})]_n]_m\text{X}$ or $[[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{X}[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_p$, or to the general structures $[[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{XL}_p$ or $[[\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})]_n]_m\text{XL}_p$, in which L here can denote different radicals. The enumeration of these structures is intended only by way of example, without representing any limitation. The structures also embrace all of the "asymmetric" structures in which all of the polymer blocks P(A) and P(B) meet per se the definitions mentioned above, but in which the indices n, m, p and q imply only the multiple occurrence of the individual units but not their chemical or structural identity. L can with preference be radicals which, for example, represent poly(meth)acrylates but which do not inherently have a block structure. Also included here are homopolymers of the components A or B.

[0030] In one further development of the inventive pressure sensitive adhesive, at least one vinyl compound containing functional groups is used as a further monomer A3 for component A.

[0031] It is particularly advantageous if component A for synthesizing the polymer blocks P(A) has the following composition:

[0032] from 25 to 97% by weight acrylic acid and/or methacrylic acid derivatives corresponding to monomer A1,

[0033] from 3 to 50% by weight oligomeric or polymeric glycol corresponding to monomer A2,

[0034] from 0 to 25% by weight vinyl compounds corresponding to monomer A3.

[0035] In a very advantageous procedure, the monomers chosen for component A are acrylic and/or vinyl monomers which lower the glass transition temperature of the block P(A)—alone or in combination with further monomers for component A—to below 0°C.

[0036] As monomers A1 it is preferred to use one or more compounds described by the general formula (I) in which $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ or CH_3 and the radical R^{II} is chosen from the group consisting of aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 4 to 14, preferably from 4 to 9, carbon atoms.

[0037] Preferred examples of monomers A1 are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate and their branched isomers, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example. Furthermore, the methacrylates corresponding to the abovementioned acrylates are among preferred examples of the monomers A1. Compounds which lend themselves outstandingly to use as monomers A1 are, additionally, isobutyl acrylate, isooctyl acrylate, and isobornyl acrylate.

[0038] As monomers A2 it is very preferable to use acrylated and/or methacrylated polyethylene and/or polypropylene glycols and/or derivatives thereof. These monomers contain at least two glycol units. Preference is given to using polyethylene glycol acrylate, polyethylene glycol methacrylate, polypropylene glycol acrylate and/or polypropylene glycol methacrylate. Commercially available examples that may be mentioned here, which are very

THIS PAGE BLANK (USPTO)

preferred, are the products having the following trade names: Bisomer PPA 6™, Bisomer PPA 5™, Bisomer PEA 6™ (all BP Chemicals AG), for specifications see the following table.

Trade name	Specification
Bisomer PPA 6	polypropylene glycol (6 mol) acrylate
Bisomer PPA 5	polypropylene glycol (5 mol) acrylate
Bisomer PEA 6	polyethylene glycol (6 mol) acrylate

[0039] As monomers A3 for synthesizing the blocks P(A) it is preferred likewise to use those monomers which lower the glass transition temperature of the block P(A)—including in combination with the monomers A2 and/or A3—to below 0° C. Vinyl compounds in the above sense are all monomers containing a vinylogous double bond capable of polymerization, especially those in which this double bond is activated for polymerization by functional groups. In this sense it is also possible to classify (meth)acrylates within the group of the vinyl monomers.

[0040] In one very advantageous embodiment of the invention, at least one of the monomers of component A, especially at least one of the monomers A3, is chosen such that it contains one or more functional groups which can be used for a crosslinking reaction of the block copolymers, especially for a thermal or radiation-chemical crosslinking, and, very particularly, for a crosslinking which is induced and/or assisted by UV radiation or by irradiation with electron beams.

[0041] With particular advantage, these can be (meth)acrylic derivatives containing unsaturated alkyl radicals in the radical R^{VI}, of the general formula



[0042] in which R^V=H or CH₃. Preferred for R^{VI} are alkyl radicals having from 3 to 14 carbon atoms which contain at least one C—C double bond. For acrylates modified with double bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamates are particularly advantageous.

[0043] In one advantageous variant of the pressure sensitive adhesive of the invention, it is also possible to use acrylic monomers of the general formula (III) in which the group —OR^{VI} represents another functional group for crosslinking of the adhesive or comprises one or more further and/or different functional groups for crosslinking of the adhesive.

[0044] Moreover, it is also possible, very advantageously, to use as monomers A3 vinyl compounds having further double bonds which do not react during the (radical) polymerization. Particularly preferred examples are isoprene and butadiene.

[0045] Preferred examples of monomers A3 further include vinyl acetate, acrylamides, photoinitiators functionalized with at least one double bond, tetrahydrofuryl acrylate, hydroxy-functionalized (meth)acrylates, carboxyl-functionalized (meth)acrylates, amine- or amide-functionalized (meth)acrylates, and also vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds containing aromatic ring systems and heterocyclic systems

in α position, especially vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

[0046] As monomers A3 it is also possible to use, with advantage, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl ethacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glyceridyl methacrylate.

[0047] In another very advantageous embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive, functional groups capable of crosslinking are introduced which are capable of a crosslinking reaction under the effect of thermal energy. Greatly preferred in this context are hydroxyl, carboxyl, epoxy, amide, isocyanato or amino groups.

[0048] Component B monomer compounds are preferably chosen such that the polymer blocks P(B) are capable of forming a two-phase domain structure with the polymer blocks P(A). Advantageous examples of compounds used as component B are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, and isobornyl methacrylates. Particularly preferred examples for component B are methyl methacrylate and styrene.

[0049] It has been found particularly advantageous for the invention if the block copolymers have an average molecular weight M_n, (numerical average) of between 5 000 and 600 000 g/mol, in particular between 80 000 and 450 000 g/mol.

[0050] The fraction of the polymer blocks P(B) is preferably between 10 and 60% by weight, in particular between 15 and 40% by weight, of the overall block copolymers.

[0051] The invention additionally provides a process for preparing the inventive pressure sensitive adhesive, in which the block copolymer is prepared by a trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

[0052] For preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention, it is also possible in principle, however, to use any polymerization which proceeds in accordance with a controlled-growth radical mechanism, such as, for example, ATRP (atom-transfer radical polymerization) or nitroxide/TEMPO controlled polymerization or, more preferably, the RAFT process (rapid addition-fragmentation chain transfer).

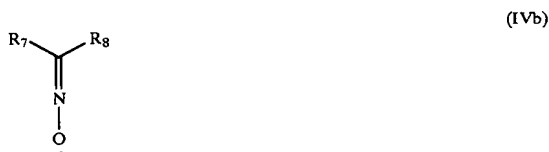
[0053] The polymerization can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and/or water, or else without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion and temperature, the polymerization time is between 6 and 72 hours.

[0054] In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit, aromatic solvents such as toluene or xylene, or mixtures of these solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used are customary radical-forming compounds such as, for

THIS PAGE BLANK (USPTO)

example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures are also outstandingly suitable.

[0055] For the purpose of radical stabilization, nitroxides of type (IVa) or (IVb) are used:



[0056] in which R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , and R_8 independently of one another denote the following compounds or atoms:

[0057] i) halides, such as chlorine, bromine or iodine

[0058] ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated, and aromatic,

[0059] iii) esters —COOR_9 , alkoxides —OR_{10} and/or phosphonates $\text{—PO(OR}_{11})_2$, in which R_9 , R_{10} and R_{11} are radicals from group ii).

[0060] The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and can therefore be used for constructing the block copolymers, as macroradicals or macroregulators.

[0061] As controlled regulators for the polymerization it is more preferred to use compounds of the following types:

[0062] 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxylimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-*t*-butyl-PROXYL, 3,4-di-*t*-butyl-PROXYL

[0063] 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

[0064] N-*tert*-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

[0065] N-*tert*-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

[0066] N-*tert*-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0067] N-*tert*-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0068] N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

[0069] di-*t*-butyl nitroxide

[0070] diphenyl nitroxide

[0071] *t*-butyl *t*-amyl nitroxide.

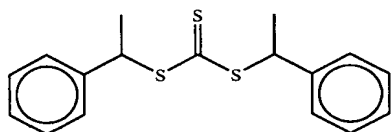
[0072] As a further controlled polymerization method, use is made of atom transfer radical polymerization (ATRP), in which preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides are used as initiators and the halide(s) is (are) abstracted using complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag or Au [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1]. The various possibilities of ATRP are described further in the documents U.S. Pat. Nos. 5,945,491 A, 5,854,364 A, and 5,789,487 A.

[0073] The block copolymers of the invention can also be prepared by anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, or else aromatic hydrocarbons, for example. The living polymer is generally represented by the structure P(B)-M , in which M is a metal from Group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for example. The molecular weight of the polymer is determined by the ratio of initiator to monomer. In order to construct the block structure, the monomers for block P(A) are added, after which the monomer(s) for block P(B) is (are) added in order to prepare the polymer block P(B)-P(A)-P(B) . Alternatively, P(B)-P(A)-M can be coupled by a suitable difunctional compound. In this way, star block copolymers $[\text{P(B)-P(A)}]_n\text{X}$ and also block copolymers P(A)-P(B)-P(A) are also obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include *n*-propyllithium, *n*-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium and octyllithium, without wishing this enumeration to constitute any unnecessary restriction. Furthermore, it is also possible to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators can also be used. Examples of suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds.

[0074] As a very preferred variant, the RAFT process (reversible addition-fragmentation chain transfer) is carried out. The process is described in detail in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1. Suitable with particular advantage for preparing block copolymers are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], in which case, in a first step, monomers for the end blocks B are polymerized and, in a second step, the middle block A is polymerized. Following the polymerization of the end blocks, the reaction can be terminated and reinitiated. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

reaction. In one very advantageous variant, the trithiocarbonate (V) is used for the polymerization:



(V)

[0075] In the process for preparing the pressure sensitive adhesives of the invention, the solvent is removed under reduced pressure preferably in a concentrative extruder. This is done using, for example, single-screw or twin-screw extruders which distill off the solvent preferentially. Twin-screw extruders may be operated with advantage in corotating or counterrotating mode.

[0076] For its advantageous further development, up to 50% by weight, in particular from 20 to 40% by weight, of resins are added to the pressure sensitive adhesive of the invention. Examples of resins used include terpene resins, terpene-phenolic resins, C₅ and/or C₉ hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins and/or rosins, alone or in combination with one another. In principle it is possible to use any resins which are compatible with the corresponding polyacrylate middle block P(A); in particular, mention may be made of all aliphatic, aromatic and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins.

[0077] In a preferred procedure it is further possible to add additives, particularly crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and/or fillers (for example, carbon black, TiO₂, solid or hollow beads of glass or other materials).

[0078] Suitable crosslinkers for chemical crosslinking that are compatible with the pressure sensitive adhesive include, preferably, metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. Furthermore, among others it is also possible to use polyfunctional acrylates with advantage as crosslinkers for a crosslinking induced or promoted by actinic radiation.

[0079] In the case of UV crosslinking of the pressure sensitive adhesive, UV photoinitiators are added to the block copolymers as substances which promote and/or initiate crosslinking. Useful photoinitiators whose use is very favorable include benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxyacetophenone, for example, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxy-propiophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl)oxime, for example.

[0080] A further development which makes the inventive process particularly advantageous for the preparation of, for

example, adhesive tapes is notable for the further processing of the (blended or unblended) pressure sensitive adhesive from the melt, in which case it is applied in particular to a backing.

[0081] Suitable backing materials in this context include those materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as, for example, films (polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), webs, foams, wovens and scrimmed films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE).

[0082] Subsequent to preparation and further processing, advantageously, the pressure sensitive adhesive is crosslinked. Crosslinking takes place preferably by means of brief UV exposure within a wavelength range of about 200 to 400 nm using commercially customary high or medium pressure mercury lamps with an output of, for example, from 80 to 240 W/cm, by means of thermal energy within a temperature range between about 70 and 140° C., or by means of ionizing radiation, such as electron beam curing, for example.

[0083] For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the belt speed or, in the case of slow travel, to partially shade off the belt in order to reduce its heat exposure. The exposure time depends on the model and output of the radiation sources in question.

[0084] Accordingly, the invention finally provides for the use of a pressure sensitive adhesive as described above for an adhesive tape provided with the pressure sensitive adhesive, particularly for bonds to apolar surfaces, the acrylic adhesive being applied preferably from the melt as a one-side or both-sides film to a backing.

EXAMPLES

[0085] The purpose of the examples below is to illustrate the invention, without wishing to subject it to any unnecessary restriction.

Commercially available chemicals employed		
Substance	Sold by	Chemical composition
Vazo 67	DuPont	2,2'-azobis(2-ethylpropionitrile)
Regalite R91	Hercules	fully hydrogenated hydrocarbon resin, M _n = 500 g/mol, polydispersity = 1.4 Softening range: 85–91° C.
Bisomer PPA 6	BP Chemicals	polypropylene glycol (6 mol) acrylate
Bisomer PEA 6	BP Chemicals	polyethylene glycol (6 mol) acrylate

[0086] Test Methods

[0087] Shear Strength (Test TA)

[0088] A strip of adhesive tape 13 mm wide was applied to a smooth, cleaned steel surface. The area of application measured 20 mm×13 mm (length×width). Subsequently, the following procedure was carried out:

[0089] At room temperature, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape, and the time until the weight fell off was recorded.

[0090] The shear adhesion times recorded are each recorded in minutes and correspond to the average of three measurements.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0091] 180° Bond Strength Test (Test TB1 TB2)

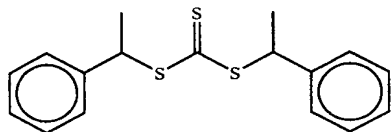
[0092] A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to steel (TB1) or PE (TB2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions. The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

[0093] Peel Increase (Test TC1, TC2)

[0094] A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to steel (TC1) or PE (TC2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. After 72 hours of bonding, the adhesive tape was removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions. The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

[0095] Preparation of the Trithiocarbonate:

[0096] As a regulator, the following trithiocarbonate (V) was prepared in accordance with *Macromolecules* 2000, 33, 243-245 and *Synth. Commun.* 1988, 18, 1531-1536.



(V)

[0097] Polymerization Procedure**[0098] Trithiocarbonate-Functionalized Polystyrene (VI):**

[0099] A 500 ml Schlenk vessel was charged with 400 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. The reaction was initiated by heating to 120° C., 0.2 g of Vazo67™ (DuPont) was added, and polymerization was carried out with stirring for 48 hours. To isolate the product, the batch was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 l of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed by GPC ($M_n=22\,400$, $M_{w/n}=1.51$).

[0100] Trithiocarbonate-Functionalized Polystyrene (VII)

[0101] A 750 ml Schlenk vessel was charged with 500 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. It was initiated by heating to 120° C. and carried out with stirring for 48 hours. To isolate the product, the batch was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 l of methanol with vigorous

stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed by GPC ($M_n=29\,100$, $M_{w/n}=1.26$).

Example 1

[0102] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 400 g of 2-ethylhexyl acrylate, 76 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/isopropanol (97:3), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0103] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 2

[0104] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 440 g of 2-ethylhexyl acrylate, 36 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/isopropanol (97:3), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0105] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 3

[0106] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 360 g of 2-ethylhexyl acrylate, 116 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/isopropanol (97:3), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0107] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 4

[0108] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 340 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 40 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it

THIS PAGE BLANK (USPTO)

was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/isopropanol (97:3), and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μ m thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 5

[0109] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 340 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 40 g of Bisomer PEA 6™ (BP Chemicals) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/isopropanol (97:3), and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μ m thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 6

[0110] The procedure of Example 5 was repeated. After coating, the pressure sensitive adhesive tape was irradiated with 10 kGy with an acceleration voltage of 200 kV using an EBC unit from Crosslinking. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 7

[0111] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 300 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 80 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals) and 0.12 g

after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/isopropanol (97:3), and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was applied from solution to a Saran-primed PET backing, 23 μ m thick, at an application rate of 50 g/m², and the swatch was dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 8

[0112] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 1.8 g of the trithiocarbonate (V), 440 g of 2-ethylhexyl acrylate, 36 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 250 g of acetone, the vessel was degassed three times, and then the polymerization was carried out under argon. For initiation, the reaction mixture was heated to 80° C., 0.2 g of Vazo 67™ (DuPont) was added and, after a reaction period of 4 hours, initiation was repeated with a further 0.2 g of Vazo 67™ (DuPont). The polymerization was terminated with stirring after 48 hours, and the polymer was cooled to room temperature. It was then freed from solvent in a vacuum drying cabinet, taken up in 200 g of toluene and 75 g of styrene, and then polymerization was initiated again in a conventional reactor. For this purpose the vessel was again degassed three times and filled with argon. For initiation it was heated to 115° C. and 0.1 g of Vazo 67™ (DuPont) was added. After a further 3 hours and 6 hours, reinitiation was carried out with in each case 0.1 g of Vazo 67™ (DuPont). After a reaction time of 48 hours, the polymerization was terminated by cooling to room temperature. The block copolymer formed was applied from solution to a Saran-primed PET backing, 23 μ m thick, at an application rate of 50 g/m², and the swatch was dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

[0113] Results

[0114] The table below lists the technological properties of these Examples 1 to 8

TABLE 1

Example	SAT RT/TA [min]	BS/TB1 [N/cm]	BS/TB2 [N/cm]	BS/TC1 [N/cm]	BS/TC2 [N/cm]	Peel increase steel [%]	Peel increase PE [%]
1	+10 000	3.0	0.8	3.1	0.9	+3.3	+12.5
2	+10 000	3.8	0.9	4.2	1.1	+10.5	+22.2
3	+10 000	2.7	0.6	2.7	0.7	0	+16.7
4	+10 000	3.6	0.9	3.8	1.0	+5.6	+11.1
5	+10 000	3.5	0.8	3.7	1.0	+5.7	+25
6	+10 000	2.0	0.4	2.2	0.4	+10	0
7	+10 000	3.2	0.6	3.3	0.6	+3.1	0
8	3480	2.5	0.5	2.9	0.6	+16	+20

SAT: shear adhesion times in min

BS: bond strength in N/cm

B1: immediate to steel

B2: immediate to polyethylene

C1: after 72 h, to steel

C2: after 72 h, to polyethylene

Peel increase: percentage increase after 72 h, based on the "immediate" figure

of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place

[0115] Examples 1 to 3 represent polystyrene block copolymers which were coated from the melt and contain different fractions of Bisomer PPA 6™ as comonomer. As a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

result of the ethoxylated side chains, all of the adhesives exhibit low peel increase both on steel and on polyethylene. Additionally, as a result of the composition according to the invention, the adhesives have a high shear strength. Examples 4 to 7 are polystyrene block copolymers having a relatively high average molecular weight (numerical average) and likewise contain different fractions of Bisomer PPA 6™ or PEA 6™. Example 6 was additionally crosslinked with 10 kGy of EB, with the result that the bond strength level falls further but the peel increase is not worsened. Example 7 demonstrates that solution-applied block copolymers also have low peel increase as a result of the composition according to the invention. Example 8 is an inverse block copolymer of type P(A)-P(B)-P(A), which likewise exhibits low peel increase.

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, comprising alternating blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a copolymer block obtained from a component A which is comprised of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80° C. to 0° C.,

at least one of the monomers A1 of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



in which $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ or CH_3 and R^{II} is an aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

at least one of the monomers A2 of component A is an acrylated monomer of the general formula



in which $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$ or CH_3 and R^{IV} is an oligomeric or polymeric glycol with at least two glycol units,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtained from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20° C. to 175° C., and

the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

2. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein component A further comprises at least one vinyl compound A3 containing functional groups.

3. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 2, wherein

component A has the following composition:

from 25 to 97% by weight acrylic acid derivative, methacrylic acid derivative, or both, as monomer A1,

from 3 to 50% by weight oligomeric or polymeric glycol as monomer A2,

up to 25% by weight vinyl compounds as monomer A3.

4. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

for the monomer A1 the radical R^{II} chosen is an aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radical having from 4 to 14 carbon atoms.

5. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

monomer A2 is selected from the group consisting of, polyethylene glycol acrylates, polyethylene glycol methacrylates, polypropylene glycol acrylates and polypropylene glycol methacrylates.

6. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

at least one of the monomers of component A contains one or more functional groups capable of crosslinking the block copolymers.

7. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

at least one of the monomers of component A is an acrylic derivative having at least one double bond which does not react during a free radical polymerization.

8. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

the polymer blocks P(B) are capable of forming a two-phase domain structure with the copolymer blocks P(A).

9. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

the block copolymers have a number average molecular weight of between 5,000 and 600,000 g/mol.

10. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein the polymer blocks P(B) are between 10 and 60% by weight of the block copolymer.

11. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein said adhesive comprises up to 50% by weight of further components selected from the group consisting of resins, crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and fillers.

12. An adhesive tape comprising the pressure sensitive adhesive of claim 1 on one or both-sides of the tape.

13. A process for preparing the pressure sensitive adhesive of claim 1, which comprises preparing the block copolymer by means of a trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

14. The pressure sensitive adhesive of claim 6 wherein crosslinking is a thermal or radiation-chemical crosslinking.

15. The pressure sensitive adhesive of claim 14, wherein said crosslinking is induced, assisted or both by ultraviolet radiation or electron beam radiation.

16. The pressure sensitive adhesive of claim 10 wherein said polymer blocks P(B) are between 15 and 40% by weight of said block copolymer.

17. The pressure sensitive adhesive of claim 11, wherein said further components comprise from 20-40% by weight of said adhesive.

* * * * *

THIS PAGE BLANK (USPTO)